

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-010909

(43)Date of publication of application : 13.01.1995

(51)Int.Cl.

C08F 2/24
// C08F299/02

(21)Application number : 05-180622

(71)Applicant : DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 24.06.1993

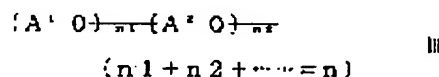
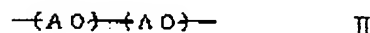
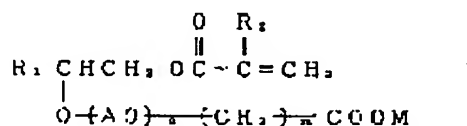
(72)Inventor : ICHIHARA AKINOBU
NISHITANI HISAYUKI
YAMAGUCHI HIROKI

(54) EMULSIFYING AGENT FOR EMULSION POLYMERIZATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve stability during emulsion polymerization and improve the water resistance, heat resistance, and adherence of a polymer to be obtained and of a film formed therefrom by reacting an α -olefin epoxide with acrylic acid and causing an alkylene oxide to add the reactional product.

CONSTITUTION: An α -olefin epoxide is reacted with acrylic acid, and an alkylene oxide is then caused to add to the reactional product. The adduct is oxidized at its hydroxyl group, is carboxylated by reaction with a monohalogenoacetic acid, or is reacted with acrylonitrile or an acrylic ester and saponified with an alkali. The resulting adduct is neutralized with an alkali according to need. Thus, the objective emulsifier is obtained which is represented by formula I [wherein R1 is a 6-30C alkyl; R2 is H or methyl; A is a (substituted)alkylene; (n) is 1-200, provided that when (n) is 2 or larger, (AO)_n is either a homopolymer consisting of repeating units represented by formula II or a block or random polymer consisting of two or more kinds of repeating units represented by formula III; (m) is 1 or 2; and M is an alkali metal, an ammonium ion, or an alkanolamine residue].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

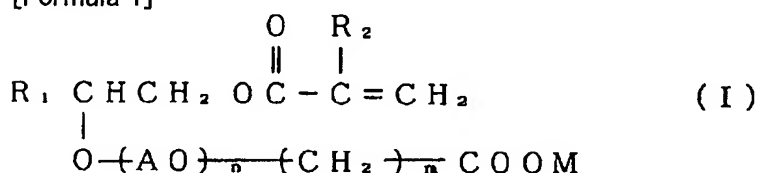
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

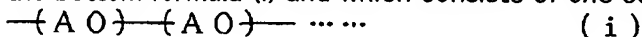
[Claim(s)]

[Claim 1] The emulsifier for emulsion polymerizations expressed with the following general formula (I).

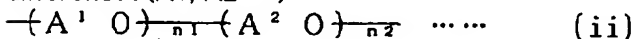
[Formula 1]



R1 is the alkyl group of carbon numbers 6-30 among [type. R2 They are a hydrogen atom or a methyl group. A is the alkylene group or permutation alkylene group of carbon numbers 2-4. n is (AO) n, when it is the integer of 1-200 and n is two or more. Homopolymer which is shown by the bottom formula (i) and which consists of one sort of repeating units [** 2]



The block polymer or the random polymer [** 3] which may come out and exist and is shown by the bottom formula (ii) and which consists of two or more sorts of repeating units which have different A (A1, A2 ---)



$$(n_1 + n_2 + \dots = n)$$

You may come out. m is 1 or 2. M is a hydrogen atom, alkali metal, ammonium ion, or alkanolamine residue.]

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the emulsifier for emulsion polymerizations.

[0002]

[Description of the Prior Art] As an emulsifier for emulsion polymerizations, anion system surfactants and the Nonion system surfactants, such as sodium dodecylbenzenesulfonate and the polyoxyethylene nonylphenyl ether, are used conventionally. However, if it is in the polymer film obtained from the polymer emulsion using these emulsifiers, the used emulsifier remains in said polymer film in the state of isolation. For this reason, there were troubles, like the water resisting property of this film and an adhesive property are inferior.

[0003] Then, many reactant emulsifiers which have a copolymeric partial saturation radical as a remedy of the above-mentioned trouble were proposed. For example, an anionic reactive surface active agent is indicated by JP.46-12472B, JP.54-14431A, JP.46-34894B, JP.56-29657B, JP.51-30285A, JP.49-46291B, and JP.56-127697A, and it is each indicated by JP.56-28208A and JP.50-98484A per nonionic reactive surface active agent, and the emulsion polymerization is tried about various monomers.

[0004] However, the nonionic reactant emulsifier had a problem in the stability at the time of an emulsion polymerization, and there were many aggregates under polymerization, and the generation particle was coarse and it had troubles, like stability with the passage of time is inferior. Moreover, although the stability at the time of an emulsion polymerization of the anionic reactant emulsifier of a sulfate salt and a sulfonate mold is comparatively good, the actual condition is that what satisfies enough the polymer or polymer film obtained from the polymer emulsion in a water resisting property, thermal resistance, and an adhesive property is not obtained.

[0005]

[Problem(a) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of the above-mentioned actual condition, and the object can make good stability at the time of an emulsion polymerization, and is in the place which offers the improved emulsifier for reactant emulsion polymerizations which the water resisting property of the polymer obtained from the polymer emulsion and a polymer film, thermal resistance, and an adhesive property can moreover improve remarkably.

[0006]

[Means for Solving the Problem]

(1) The progress this invention persons of invention reach [that have an ether carboxylic acid or its salt as an anionic hydrophilic group, and it is suitable as an emulsifier for emulsion polymerizations that the joint location of a partial saturation radical is the hydrophobic-group part of an emulsifier, and] a header and this invention, as a result of repeating research wholeheartedly.

[0007] (2) Based on the knowledge beyond the outline of invention, this invention makes a summary the emulsifier for emulsion polymerizations (henceforth the "this invention emulsifier") expressed with the following general formula (I).

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2006/08/04

[0020] (5) Various kinds of things can be mentioned as a monomer in which it is applied to the emulsion polymerization using the monomer this invention emulsifier for emulsion polymerizations, and deals, for example, acrylic monomers, such as an acrylic acid, a methyl acrylate, butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, a methyl methacrylate, acrylonitrile, acrylamide, and acrylic-acid hydroxyethyl ester, — for example The others which are conjugation diolefin system monomers, such as halogenation olefin system monomers, such as vinyl ester system monomers, such as aromatic series system monomers, such as styrene and a divinylbenzene, and vinyl acetate, a vinyl chloride, and a vinylidene chloride, a butadiene, an isoprene, and a chloroprene, etc., There are ethylene, a maleic anhydride, maleic-acid methyl, etc. The emulsifier of this invention can be used for one sort or two sorts or more of the emulsion polymerizations or suspension polymerizations of the above-mentioned monomer.

[0021] (6) It is easy to be well-known [the polymerization initiator used for the emulsion-polymerization reaction which used the polymerization condition this invention emulsifier] conventionally, for example, a hydrogen peroxide, potassium persulfate, azobisisobutyronitrile, benzoyl peroxide, etc. are used. Moreover, a sodium hydrogensulfite, ferrous-sulfate ammonium, etc. are used as a polymerization promoter.

[0022] 0.2 ~ 5.0 % of the weight is usually suitable for the amount of this invention emulsifier used more preferably 0.1 to 20% of the weight to all monomers. In addition, an other type emulsifier or a protective colloid agent may be used together by request.

[0023] The polymer emulsion which adds the emulsifier of this invention and is obtained is applicable to timber, a metal, paper, cloth, other concrete, etc. as adhesives, coating, an impregnation reinforcing agent, etc. Moreover, the polymer taken out from the emulsion or the latex can be used for resin, rubber, a polymer modifier, etc.

[0024]

[Function] The emulsifier for emulsion polymerizations of this invention has the acrylic radical which is a copolymeric double bond (meta), and it is the descriptions that they are a carboxylic acid or its salt as an anionic hydrophilic group. Compared with the reactant emulsifier of the conventional sulfonate or a sulfate salt type, the heat-resistant coloring nature of the polymer produced from the emulsion obtained according to the emulsion polymerization and a polymer film is excellent. Moreover, when adding mineral salt or an acid after an emulsion polymerization and taking out a polymer, since the emulsifier for this invention emulsion polymerizations is carboxylate, it becomes a carboxylic acid with an acid and condensation of a polymer is dramatically easy for it. Furthermore, since the emulsifier of isolation hardly exists in the waste fluid after polymer condensation, a waste water load is mitigable.

[0025]

[Example] Hereafter, although lessons is taken from the embodiment and effectiveness of this invention by the example and the example of a comparison and being stated, instantiation is only for explanation and is not what meant definition or a limit of invention thought. In addition, it means weight criteria that it is with "g" and the "section" among a sentence, respectively.

[0026] 72g (one mol) of acrylic acids and alpha olefin epoxide (AOE X24 Daicel Chemical Industries, Ltd. make) 196g (one mol) are taught to example of manufacture 1 autoclave. After making it react on conditions with a pressure [of 1.5kg/cm²], and a temperature of 80 degrees C, having used the potassium hydroxide as the catalyst, Next, ethylene oxide 440g (ten mols) was made to add, and the acrylic acid and the ten mol adduct of one mol ethylene oxide of alpha olefin epoxide were obtained ("ethylene oxide" is also only hereafter called "EO").

[0027] Next, it teaches the reaction container equipped with the agitator and the thermometer the acrylic acid which is the above-mentioned reaction constituent, and 354g (0.5 mols) of one mol ten-mol adducts of EO(s) of alpha olefin epoxide. Next, at a room temperature, 64.1g (0.55 mols) of mono-crawl sodium acetate is prepared over 30 minutes, agitating. Then, it adds, spending 3 hours in the reaction container which made 22g (0.55 mols) of sodium hydroxides 40 degrees C. Then, it is made to react at 40 degrees C for 17 hours.

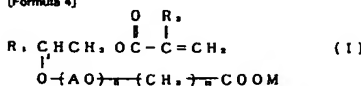
[0028] Next, 500ml of sulfuric acids is added 10%, temperature up is carried out to 75 degrees C, it puts after churning, and a water layer is removed. Next, 400ml of methylene chlorides and 200ml of water are added and rinsed to an oil reservoir. After rinsing 3 times, distillation removed

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2006/08/04

[0008]

[Formula 4]



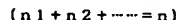
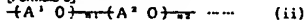
[0009] R1 is the alkyl group of carbon numbers 6-30 among (type, R2 They are a hydrogen atom or a methyl group. A is the alkylene group or permutation alkylene group of carbon numbers 2-4, n is (AO) n, when it is the integer of 1-200 and n is two or more. Homopolymer which is shown by the bottom formula (I) and which consists of one sort of repeating units [0010]

[Formula 5]



[0011] The block polymer or the random polymer [0012] which may come out and exist and is shown by the bottom formula (II) and which consists of two or more sorts of repeating units which have different A (A1, A2 —)

[Formula 6]



[0013] You may come out, m is 1 or 2. M is a hydrogen atom or alkali metal, ammonium ion, or alkanolamine residue. A term division is hereafter carried out per [about the configuration of invention] main matters, and it explains.

[0014] (3) Set to the compound of the substituent above-mentioned general formula (I), and it is a substituent R1. It is the alkyl group of carbon numbers 6-30. As an example, a hexyl group, a heptyl radical, an octyl radical, a nonyl radical, a decyl group, an undecyl radical, the dodecyl, a tridecyl radical, a tetradecyl radical, a pentadecyl group, a hexadecyl radical, a heptadecyl radical, an octadecyl radical, a nona decyl group, a tricosyl group, a pen octopus sill radical, a heptacosyl radical, etc. are mentioned.

[0015] Next, substituent R2 They are a hydrogen atom or a methyl group.

[0016] A is the alkylene group or permutation alkylene group of carbon numbers 2-4. It is ethylene, a propylene radical, a butylene radical, an isobutylene radical, etc. as an alkylene group, and, specifically, they are 1,2-butylene oxide radical, a propylene oxide radical, etc. as a permutation alkylene group. n is the integer of 1-200 and the range of it is 2-100 more preferably.

[0017] (AO) n in a formula (I) when said n is two or more You may be the homopolymer (refer to before type (i)) which consists of one kind of repeating unit, and may be the block polymer or the random polymer (refer to before type (ii)) which consists of two or more sorts of repeating units which have a different substituent A (A1, A2, A3 ...). Or a compound in case n is 1 and (AO) n in case n is two or more You may be the mixture which mixed two or more sorts of the compound which is a homopolymer, block polymer, or a random polymer.

[0018] Moreover, M is a hydrogen atom, alkali metal, ammonium ion, or alkanolamine residue. As for alkali metal, sodium, a potassium, a lithium, etc. are mentioned, and, as for alkanolamine residue, the residue of monoethanolamine, triethanolamine, and diisopropanolamine etc. is mentioned.

[0019] (4) After especially the reaction condition for obtaining the emulsifier for emulsion polymerizations of synthetic this invention is not limited, and makes alpha olefin epoxide and an acrylic acid react, for example, it adds alkylene oxide according to a conventional method, it carboxylates by oxidizing hydroxyl or making a mono-halogenation acetic acid react, or makes acrylonitrile and acrylic ester react, saponifies with alkali, and can be manufactured by neutralizing with an alkaline substance if needed.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

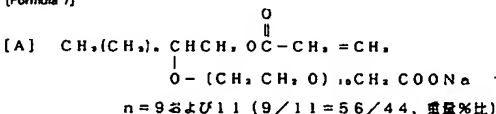
2006/08/04

the methylene chloride of an oil reservoir. The reaction constituent with which the oil reservoir remained was neutralized to pH8.0 by the sodium hydroxide 48%, and this invention emulsifier (A) of the following-izing 7 was obtained.

[0029] Carboxyl group-ization of an end hydroxyl group was performed for the example 2 of manufacture and acrylic-acid, and one mol (AOE X24) 30-mol adduct of EO(s) of alpha olefin epoxide by the same actuation, and this invention emulsifier (B) of the following-izing 8 was obtained.

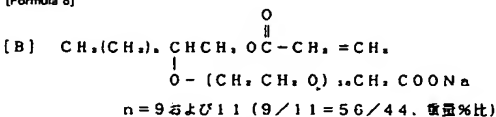
[0030]

[Formula 7]



[0031]

[Formula 8]

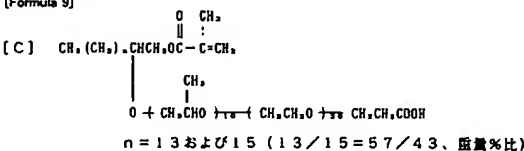


[0032] Teach 86g [of methacrylic acids] (one mol), and alpha olefin epoxide (AOE X68: Daicel Chemical Industries, Ltd. make) 252g (one mol) to example of manufacture 3 autoclave, and a potassium hydroxide is made into a catalyst. After making it react on conditions with a pressure [of 1.5kg/cm²], and a temperature of 130 degrees C, Next, the methacrylic acid which subsequently added ethylene oxide 1320g (30 mols), respectively, and was obtained in propylene oxide 580g (ten mols), one mol of alpha olefin epoxide, ten mols of propylene oxide, and the 30 mol adduct of ethylene oxide were obtained. 223.6g (0.1 mols) of this adduct is taught to the reaction container equipped with the agitator and the thermometer. Next, agitating, temperature up of the temperature was continuously added [in 1 hour] acrylonitrile 5.3 (0.1 mols) and carried out to 80 degrees C at 50 degrees C, and the cyanomethylation reaction was performed for 1 hour.

[0033] Next, 200ml of hydrochloric acids and 200ml of water were added 10%, temperature up was carried out to 90 degrees C, churning was performed for 3 hours, and the cyano group was saponified. Then, after carrying out reduced pressure dehydration, acetone 200ml was added, after filtering, the acetone in filtrate was distilled and removed and this invention emulsifier (C) of the following-izing 9 was obtained.

[0034]

[Formula 9]

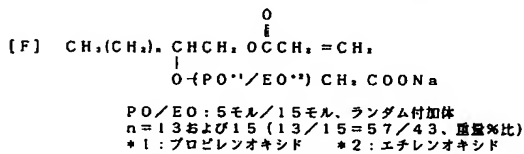
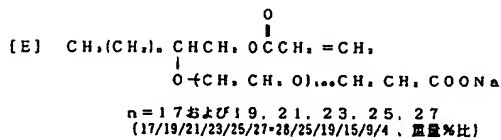
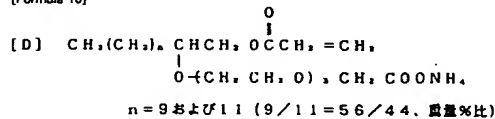

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2006/08/04

[0035] Each emulsifier was manufactured according to the example 1 of example of manufacture 4 manufacture - the example 3 of manufacture, and this invention emulsifier [D] - [F] was obtained (refer to following (-ization 10)).

[0036]

[Formula 10]



[0037] 6g of this invention emulsifiers shown in 294g of ion exchange water and a table 1 was taught to the reactor equipped with example of activity 1 agitator, the reflux condenser, the thermometer, and the tap funnel, and temperature up was carried out to it to 80 degrees C. After nitrogen gas removed underwater dissolved oxygen, the precedence polymerization of 20g of ethyl acrylates and the 0.5g of the ammonium persulfates was added and carried out, from the 10-minute back of polymerization initiation, 3 hours was spent, it was dropped, the polymerization of the 180g of the ethyl acrylates was carried out, and the emulsion was obtained. The waterproof test result of the polymer film manufactured from the stability of the emulsion polymerization at this time, the machine stability of an emulsion, foamability, and this emulsion was shown in a table 1. Moreover, the same test was carried out also with the conventional emulsifier shown in a table 1 as a comparison.

[0038]

[A table 1]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2006/08/04

JP.07-010909A [DETAILED DESCRIPTION]

7/9 ページ

乳 化 剤	重合安定性 (%)	機械安定性 (%)	起泡性 (ml)	耐水性 (時間)	接触角 (度)
本発明乳化剤 [A]	0.14	0.18	0	300<	130
本発明乳化剤 [C]	0.22	0.23	4	200	100
比較例 オレイルアルコ ールEO15モル 付加体	8.3	4.5	32	10	5以下
ラウリル硫酸ナ トリウム	1.2	3.6	60	6	5以下

[0042] 5g of this invention emulsifiers shown in 250g of ion exchange water and a table 3 was taught to the reactor equipped with example of activity 3 agitator, the reflux condenser, the thermometer, and the tap funnel, and temperature up was carried out to it to 80 degrees C. The polymerization of the remaining mixed monomer 230g was dropped and carried out to 20g in mixed monomer 250g which mixed and obtained 125g of butyl acrylates, and 125g of methyl methacrylates after nitrogen gas removed underwater dissolved oxygen by adding and carrying out the precedence polymerization of the 0.5g of the ammonium persulfates, having spent 3 hours from the 10-minute back of polymerization initiation next, and the emulsion was obtained. Moreover, the emulsion was prepared by the actuation same about other reactant emulsifiers shown in a table 3 as a comparison.

[0043] The result of having measured the contact angle of the polymer film created from the quantum of the emulsifier of a non-polymerization and its emulsion, adhesive strength, and a water resisting property about the emulsion-polymerization stability and the obtained emulsion at this time was shown in a table 3.

[0044]

[A table 3]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2006/08/04

乳 化 剤	重合安定性 (%)	機械安定性 (%)	起泡性 (ml)	耐水性 (時間)
本発明乳化剤 [A]	0.26	0.07	0	260
本発明乳化剤 [B]	0.33	0.10	2	200
本発明乳化剤 [C]	0.42	0.20	0	200
本発明乳化剤 [D]	0.09	0.32	0	300<
本発明乳化剤 [E]	0.54	0.36	3	150
本発明乳化剤 [F]	0.28	0.14	2	240
比較例 ノニルフェノール EO40モル付加体	5.5	3.2	40	4
ドデシルベンゼンス ルホン酸ナトリウム	2.8	2.6	70	2

(注)

重合安定性: エマルションを150メッシュ金網で濾過し、残渣を水洗後、乾燥して得た凝固物重量を、仕込みモノマー重量に対する%で表示。

機械安定性: エマルション50gをマローン型試験器にて荷重10kg、回転数1,000rpmで5分間攪拌し、生成した凝集物を150メッシュ金網で濾過し、残渣を水洗後、乾燥し、その重量をエマルションの固形分当たりの%で表示。

起 泡 性: エマルションを水で2倍に希釈し、100mlネスラー管に30cc入れ、30回倒立させてから静置5分後における泡の量を測定。

耐 水 性: ガラス板上に0.5mm厚のポリマーフィルムを製し、これを水に浸漬し、前記フィルムを透過して4.5ポイント文字が読めなくなるまでの時間を測定。

[0039] 10g of this invention emulsifiers shown in 100g [of example of activity 2 butyl acrylates] and styrene 100g of ion exchange water, 0.5g of potassium persulfate, and a table 2 was mixed, the mixed monomer emulsion was prepared, and nitrogen gas removed dissolved oxygen. Next, 100g of emulsions of the above-mentioned mixed monomer is taught to the reactor equipped with the agitator, the reflux condenser, the thermometer, and the tap funnel, temperature up was carried out to 80 degrees C, and the polymerization was carried out to them. Then, 400.5g of emulsions of the mixed remaining monomers was dropped over 3 hours, the polymerization was made to perform, and the emulsion was obtained.

[0040] The emulsion-polymerization stability at this time, the machine stability of an emulsion, foamability, the water resisting property of the polymer film manufactured from the emulsion, and the test result of a contact angle were shown in a table 2. Moreover, the test with the same said of the conventional emulsifier shown in a table 2 as a comparison was carried out.

[0041]

[A table 2]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2006/08/04

JP.07-010909A [DETAILED DESCRIPTION]

8/9 ページ

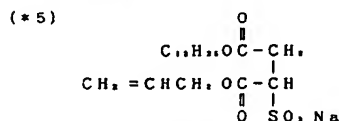
乳 化 剤	重合安定性 (%)	未共重合の乳剤濃度 (%)	接触角 (度)	接着力 g/cm ²	耐水性 (時間)
本発明乳化剤 [A]	0.16	5	90	750	220
本発明乳化剤 [D]	0.27	3	110	820	300<
比較例 反応乳化剤 1**	10.4	15	80	400	48
反応乳化剤 2**	58.6	10	--**	--**	--**
反応乳化剤 3**	3.8	80	10以下	200	6

(*1) 未共重合の乳剤濃度: 生成したエマルションにジオキサンを加えて溶解し、これを水中に添加してポリマーを再沈降させ、水層に溶解した乳剤をエブトン法により測定。

(*2) 接着力: ガラス板上に0.5mm厚の布で補強したポリマーフィルムを製し、25℃における180°剥離強度を測定。

(*3) オクチルアルフェノールエチレンオキシド30モル付加体

(*4) ラウリルアルコールエチレンオキシド15モル付加体のアクリル酸エステル



(*6) エマルションが得られず測定不能。

[0045] 5g of this invention emulsifiers shown in 250g of ion exchange water and a table 4 was taught to the reactor equipped with example of activity 4 agitator, the reflux condenser, the thermometer, and the dropping funnel, and temperature up was carried out to it to 80 degrees C. The precedence polymerization of 20g and 0.5g of potassium persulfate in mixed monomer 250g which mixed and obtained 200g of methyl methacrylates and 50g of methyl acrylates after nitrogen gas removed underwater dissolved oxygen was added and carried out, next, from the 10-minute back of polymerization initiation, the polymerization of the remaining mixed monomer 230g was dropped and carried out, having spent 3 hours, aging was performed at 80 degrees C after dropping termination for 1 hour, and the emulsion was obtained.

[0046] Next, the above-mentioned emulsion 100g is added and agitated in 500ml of water solutions containing 1% of sulfuric acids, and 2% of calcium chlorides, and coagulation sedimentation of the polymer is carried out. These precipitate was collected the ** exception, it dried and polymer powder was obtained. In order to investigate the heat-resistant coloring

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2006/08/04

nature of this polymer, it put into the hot blast humidistat adjusted to 230 degrees C for 1 hour, and coloring of a polymer was investigated after ejection cooling.

[0047] The result was shown in a table 4. Moreover, the same test was carried out also with the conventional emulsifier shown in a table 4 as a comparison.

[0048]

[A table 4]

乳 化 剤		耐熱着色性
本発明乳化剤〔B〕		○
本発明乳化剤〔E〕		○
本発明乳化剤〔F〕		○
比較例	ラウリル硫酸ナトリウム	△
	P O E (8) "ラウリルエーテルサルフェートNH ₄ 塩	×
	反応性乳化剤4	×

(* 1) ポリオキシエチレン8 モル付加体

(* 2) オクチルフェノールアルグリシジルニール1 モル、エチレンオキシド15 モル付加体の硫酸エステルアンモニウム塩

評価基準

○：全く着色が認められない

△：淡い黄色に着色している

×：濃い褐色に着色している

[0049]

[Effect of the Invention] By this invention, stability at the time of an emulsion polymerization can be made good, moreover the improved emulsifier for reactant emulsion polymerizations which can improve remarkably the water resisting property of the polymer obtained from the polymer emulsion and a polymer film, thermal resistance, and an adhesive property can be offered, and it contributes to development of the related industrial world, and a need person's profit as explained above.

[Translation done.]

EMULSIFYING AGENT FOR EMULSION POLYMERIZATION**Publication number:** JP7010909**Publication date:** 1995-01-13**Inventor:** ICHIHARA AKINOBU; NISHITANI HISAYUKI;
YAMAGUCHI HIROKI**Applicant:** DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD**Classification:****- international:** C08F2/24; C08F299/02; C08F2/12; C08F299/00; (IPC1-7): C08F299/02; C08F2/24**- european:****Application number:** JP19930180622 19930624**Priority number(s):** JP19930180622 19930624**Report a data error here****Abstract of JP7010909**

PURPOSE: To improve stability during emulsion polymerization and improve the water resistance, heat resistance, and adherence of a polymer to be obtained and of a film formed therefrom by reacting an alpha-olefin epoxide with acrylic acid and causing an alkylene oxide to add the reactional product.

CONSTITUTION: An alpha-olefin epoxide is reacted with acrylic acid, and an alkylene oxide is then caused to add to the reactional product. The adduct is oxidized at its hydroxyl group, is carboxylated by reaction with a monohalogenoacetic acid, or is reacted with acrylonitrile or an acrylic ester and saponified with an alkali. The resulting adduct is neutralized with an alkali according to need. Thus, the objective emulsifier is obtained which is represented by formula I [wherein R1 is a 6-30C alkyl; R2 is H or methyl; A is a (substituted)alkylene; (n) is 1-200, provided that when (n) is 2 or larger, (AO)_n is either a homopolymer consisting of repeating units represented by formula II or a block or random polymer consisting of two or more kinds of repeating units represented by formula III; (m) is 1 or 2; and M is an alkali metal, an ammonium ion, or an alkanolamine residue].

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-10909 ✓

(43) 公開日 平成7年(1995)1月13日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 F 2/24

// C 0 8 F 299/02

識別記号

MCB

MRS

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-180622

(22) 出願日 平成5年(1993)6月24日

(71) 出願人 000003506

第一工業製薬株式会社

京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

(72) 発明者 市原 明信

京都府亀岡市篠町見晴2丁目13の8

(72) 発明者 西谷 寿行

滋賀県近江八幡市篠原町2丁目8-12

(72) 発明者 山口 広樹

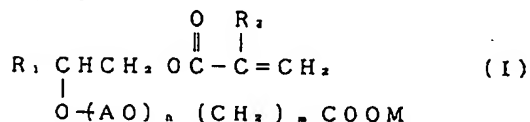
京都市南区吉祥院池田町18ヴィラ山下202

(54) 【発明の名称】 乳化重合用乳化剤

(57) 【要約】

【構成】 下記一般式 (I) で表わされる乳化重合用乳化剤。

【化1】

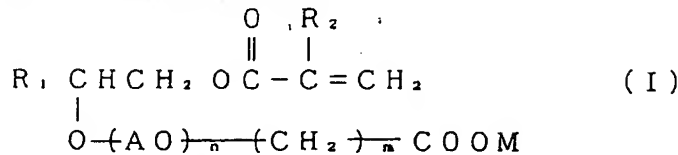


〔式中、R₁ は炭素数6～30のアルキル基である。R は水素原子またはメチル基である。Aは炭素数2～4のアルキレン基または置換アルキレン基、nは1～200の整数、mは1または2、Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウムイオンまたはアルカノールアミン残基である〕。

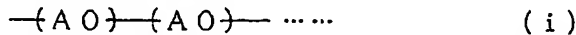
【効果】 上記乳化剤を用いることにより、乳化重合時の安定性を良好なものとなり、しかも、ポリマーエマルションから得られたポリマー及びポリマーフィルムの耐水性、耐熱性及び接着性を著しく改善できる。

〔特許請求の範囲〕

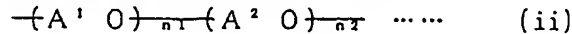
〔請求項1〕 下記一般式(1)で表わされる乳化重合* 〔化1〕



〔式中、R₁は炭素数6～30のアルキル基である。R₂は水素原子またはメチル基である。Aは炭素数2～4のアルキレン基または置換アルキレン基である。nは1～200の整数であり、nが2以上の場合、(A₁O)_n。〕



であってよいし、下式(ii)で示される、異なるA₁、A₂…を有する2種以上の繰返し単位からなる* 〔化3〕



$$(n_1 + n_2 + \cdots = n)$$

であってよい。mは1または2である。Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウムイオンまたはアルカノールアミン残基である。〕

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔産業上の利用分野〕本発明は、乳化重合用乳化剤に関する。

〔0002〕

〔従来の技術〕乳化重合用乳化剤としては、従来よりドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のアニオン系界面活性剤やノニオン系界面活性剤が利用されている。しかし、これら乳化剤を用いたポリマーエマルションから得られたポリマーフィルムにあっては、使用した乳化剤が、遊離の状態の前記ポリマーフィルム中に残留する。このため、該フィルムの耐水性、接着性が劣る等の問題点があった。

〔0003〕そこで、上記の問題点の改善策として、共重合性の不飽和基を有する反応性乳化剤が数多く提案された。例えば、特公昭46-12472号、特開昭54-14431号、特公昭46-34894号、特公昭56-29657号、特開昭51-30285号、特公昭49-46291号及び特開昭56-127697号等にはアニオン性の反応性界面活性剤が記載され、また、特開昭56-28208号及び特開昭50-98484号等には非イオン性の反応性界面活性剤につきそれぞれ記載されていて、各種モノマーについて乳化重合が試みられている。

〔0004〕ところが、非イオン性の反応性乳化剤は、

乳化重合時の安定性に問題があり、重合中の凝集物が多かったり、生成粒子が粗く、経時安定性が劣る等の問題点を有していた。また硫酸エステル塩、スルホン酸塩型のアニオン性の反応性乳化剤は、乳化重合時の安定性は割合良好であるが、ポリマーエマルションから得られたポリマー又はポリマーフィルムは耐水性、耐熱性、接着性において充分満足するものが得られていないのが実情である。

〔0005〕

〔発明が解決しようとする課題〕本発明は、上記の実情に鑑みてなされたものであって、その目的は、乳化重合時の安定性を良好なものにし得、しかも、ポリマーエマルションから得られたポリマー及びポリマーフィルムの耐水性、耐熱性および接着性が著しく改善できる改良された反応性乳化重合用乳化剤を提供するところにある。

〔0006〕

〔課題を解決するための手段〕

(1) 発明の経過

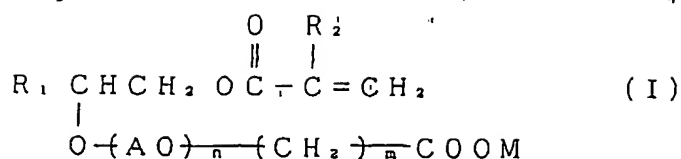
本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、アニオン性の親水基としてエーテルカルボン酸又はその塩を有し、また不飽和基の結合位置が乳化剤の疎水基部分であることが乳化重合用乳化剤として適していることを見出し、本発明に到達したものである。

〔0007〕(2) 発明の概要

以上の知見に基づき、本発明は、下記一般式(1)で表わされる乳化重合用乳化剤(以下、「本発明乳化剤」ともいう。)を要旨とするものである。

〔0008〕

〔化4〕

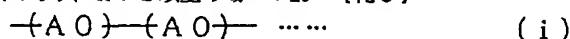


【0009】〔式中、 R_1 は炭素数6～30のアルキル基である。 R_2 は水素原子またはメチル基である。 A は炭素数2～4のアルキレン基または置換アルキレン基である。 n は1～200の整数であり、 n が2以上の場

＊合、 (AO) は、下式(i)で示される、1種の繰返し単位からなるホモポリマー

【0010】

＊10 【化5】

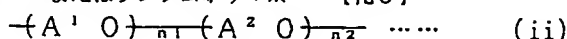


【0011】であってもよいし、下式(ii)で示される、異なる A (A^1 , A^2 , ...)を有する2種以上の繰返し単位からなるブロックポリマーまたはランダムポリマー

＊一

【0012】

【化6】



$$(n1 + n2 + \cdots = n)$$

【0013】であってもよい。 m は1または2である。 M は水素原子またはアルカリ金属、アンモニウムイオンまたはアルカノールアミン残基である。】以下、発明の構成に関する主要な事項につき項分けして説明する。

【0014】(3) 置換基

上記一般式(I)の化合物において、置換基 R_1 は、炭素数6～30のアルキル基である。具体例としては、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、トリコシル基、ペンタコシル基、ヘプタコシル基等が挙げられる。

【0015】次に置換基 R_2 は、水素原子またはメチル基である。

【0016】 A は、炭素数2～4のアルキレン基または置換アルキレン基である。具体的には、アルキレン基としてエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基等であり、置換アルキレン基としては1, 2-ブチレンオキシド基、プロピレンオキシド基等である。 n は1～200の整数であり、より好ましくは2～100の範囲である。

【0017】前記 n が2以上の場合、式(I)における (AO) は、1種類の繰返し単位からなるホモポリマー(前式(i)参照)であってもよいし、異なる置換基 A (A^1 , A^2 , A^3 , ...)を有する2種以上の繰返し単位からなるブロックポリマーまたはランダムポリマー(前式(ii)参照)であってもよい。あるいは、 n が1である場合の化合物と、 n が2以上の場合における (AO) がホモポリマー、ブロックポリマーあるいはランダムポリマーである化合物の中から2種以上を混合した混合物であってもよい。

【0018】又、 M は水素原子、アルカリ金属、アンモニウムイオン又はアルカノールアミン残基である。アル

カリ金属は例えばナトリウム、カリウム、リチウム等が、アルカノールアミン残基は例えばモノエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミンの残基等が挙げられる。

【0019】(4) 合成

本発明の乳化重合用乳化剤を得るための反応条件は特に限定されるものではなく、例えば、 α -オレフィンエポキシドとアクリル酸を反応させた後に常法に従ってアルキレンオキシドを付加した後、ヒドロキシル基を酸化するか、もしくは、モノハロゲン化酢酸を反応させてカルボキシル化を行なうか、または、アクリロニトリル、アクリル酸エステルを反応させ、アルカリでケン化を行ない、必要に応じアルカリ性物質で中和することにより製造できる。

【0020】(5) 乳化重合用モノマー

本発明乳化剤を用いた乳化重合に適用されうるモノマーとしては各種のものを挙げることができ、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、アクリルアミド、アクリル酸ヒドロキシエチルエステル等のアクリル系モノマー、例えば、スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族系モノマー、酢酸ビニル等のビニルエステル系モノマー、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン系モノマー、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等の共役ジオレフィン系モノマー等の他、エチレン、無水マレイン酸、マレイン酸メチル等がある。本発明の乳化剤は、上記モノマーの1種または2種以上の乳化重合または懸濁重合に利用できる。

【0021】(6) 重合条件

本発明乳化剤を使用した乳化重合反応に使用される重合開始剤は従来公知のものでよく、例えば、過酸化水素、過硫酸カリウム、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾ

イルバーオキサイド等が利用される。また、重合促進剤としては、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第1鉄アンモニウム等が使用される。

〔0022〕本発明乳化剤の使用量は、通常、全モノマーに対して0.1～20重量%、より好ましくは、0.2～5.0重量%が適当である。なお、所望により、他種乳化剤または保護コロイド剤を併用してもよい。

〔0023〕本発明の乳化剤を添加して得られるポリマーエマルションは、例えば接着剤、被覆剤、含浸補強剤等として、木材、金属、紙、布、その他コンクリート等に適用することができる。またエマルションあるいはラテックスから取り出したポリマーは樹脂、ゴム、ポリマー改質剤等に使用することができる。

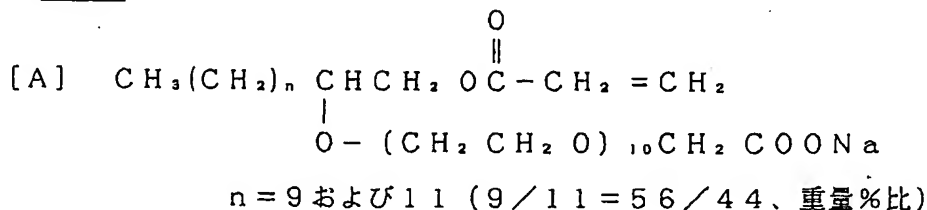
〔0024〕

〔作用〕本発明の乳化重合用乳化剤は共重合性の二重結合である(メタ)アクリル基を有しアニオン性の親水基としてカルボン酸又はその塩であることが特徴である。従来のスルホン酸塩又は硫酸エステル塩型の反応性乳化剤と比べ、乳化重合により得られたエマルションから作製したポリマー及びポリマーフィルムの耐熱着色性が優れている。また、乳化重合後、無機塩もしくは酸を添加し、ポリマーを取り出す場合、本発明乳化重合用乳化剤はカルボン酸塩であるため、酸によりカルボン酸になり、ポリマーの凝集が非常に容易である。更にポリマー凝集後の廃液には遊離の乳化剤がほとんど存在しないため廃水負荷が軽減出来る。

〔0025〕

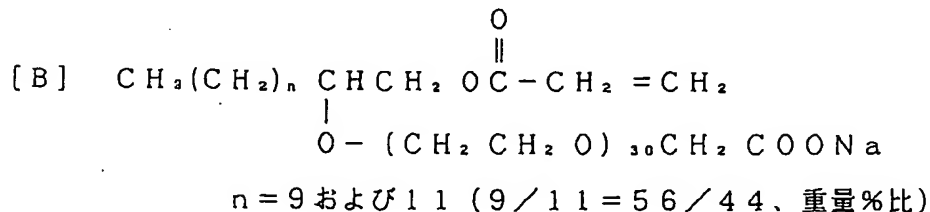
〔実施例〕以下、実施例および比較例により本発明の実施態様および効果につき述べるが、例示は単に説明用のものであって、発明思想の限定または制限を意図したものではない。なお、文中「%」および「部」とあるのはそれぞれ重量基準を意味する。

〔0026〕製造例1



〔0031〕

※ ※〔化8〕



〔0032〕製造例3

オートクレープにメタクリル酸86g(1モル)、 α -オレフィンエポキシド(AOE X68:ダイセル化学工業(株)製)252g(1モル)を仕込み、水酸化カ

オートクレープにアクリル酸72g(1モル)と α -オレフィンエポキシド(AOE X24ダイセル化学工業(株)製)196g(1モル)を仕込み、水酸化カリウムを触媒として圧力1.5kg/cm²、温度80℃の条件にて反応させた後、次にエチレンオキシド440g(10モル)を付加させて、アクリル酸、 α -オレフィンエポキシド1モルエチレンオキシド10モル付加体を得た(以下、「エチレンオキシド」を単に「EO」ともいう)。

〔0027〕次に、攪拌機および温度計を備えた反応容器に上記の反応組成物であるアクリル酸、 α -オレフィンエポキシド1モルEO10モル付加体354g(0.5モル)仕込む。次に攪拌しながらモノクロール酢酸ナトリウム64.1g(0.55モル)を室温にて、30分をかけて仕込む。続いて水酸化ナトリウム22g(0.55モル)を40℃にした反応容器内に3時間をかけて添加する。その後、40℃にて17時間反応させる。

〔0028〕次に、10%硫酸を500ml加え、75℃に昇温し、攪拌後静置して水層を除去する。次に、油層に塩化メチレン400ml、水200mlを加え水洗する。水洗を3回行なった後、油層の塩化メチレンを蒸留により除去した。油層の残った反応組成物を48%水酸化ナトリウムでpH8.0まで中和し、下記化7の本発明乳化剤[A]を得た。

〔0029〕製造例2

また、アクリル酸、 α -オレフィンエポキシド(AOE X24)1モルEO30モル付加体を同様の操作にて、末端水酸基のカルボキシル基化を行ない、下記化8の本発明乳化剤[B]を得た。

〔0030〕

〔化7〕

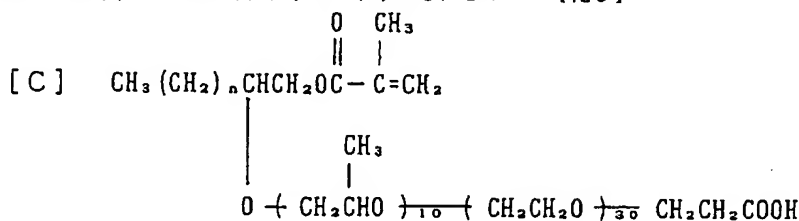
リウムを触媒として、圧力1.5 kg/cm²、温度130℃の条件にて反応させた後、次に、プロピレンオキシド580g(10モル)を、次いでエチレンオキシド1320g(30モル)をそれぞれ付加し、得られたメタクリル酸、α-オレフィンエポキシド1モル、プロピレンオキシド10モル、エチレンオキシド30モル付加体を得た。この付加体223.8g(0.1モル)を、攪拌機及び温度計を備えた反応容器に仕込む。次に、攪拌を行ないながら、50℃にてアクリロニトリル5.3*

* (0.1モル)を1時間で添加し、続いて温度を80℃に昇温し、1時間シアノエチル化反応を行なった。

[0033]次に、10%塩酸200ml、水200mlを加え、90℃に昇温し、3時間攪拌を行ないシアノ基のケン化を行なった。その後、減圧脱水した後アセトン200mlを加え、濾過した後、濾液中のアセトンを蒸留して除き、下記化9の本発明乳化剤[C]を得た。

[0034]

[化9]



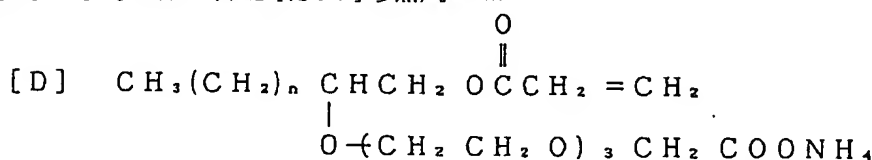
$n = 13$ および 15 ($13/15 = 57/43$ 、重量%比)

[0035] 製造例4

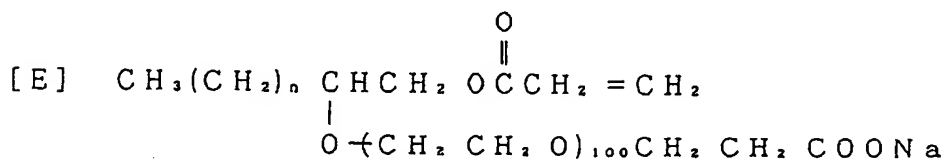
※ [0036]

製造例1～製造例3に準じ各乳化剤を製造し、本発明乳 20 [化10]

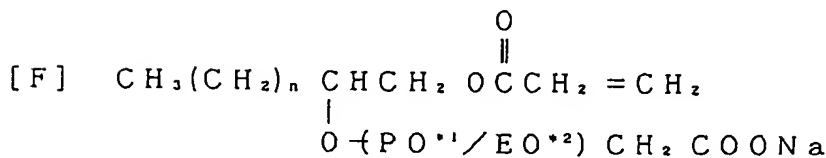
化剤[D]～[F]を得た(下記[化10]参照)。 ※



$n = 9$ および 11 ($9/11 = 56/44$ 、重量%比)



$n = 17$ および $19, 21, 23, 25, 27$
($17/19/21/23/25/27 = 28/25/19/15/9/4$ 、重量%比)



PO/EO: 5モル/15モル、ランダム付加体

$n = 13$ および 15 ($13/15 = 57/43$ 、重量%比)

*1: プロピレンオキシド *2: エチレンオキシド

[0037] 使用例1

攪拌機、還流冷却器、温度計および滴下漏斗を備えた反応器に、イオン交換水294gと表1に示す本発明乳化剤6gを仕込み、80℃まで昇温させた。窒素ガスにて

水中の溶存酸素を除去した後、アクリル酸エチル20gと過硫酸アンモニウム0.5gを加えて先行重合させ、重合開始10分後より、3時間をかけてアクリル酸エチル180gを滴下、重合させてエマルションを得た。このときの乳化重合の安定性、エマルションの機械安定性、起泡性およびこのエマルションより製造したポリマ*

マ*ーフィルムの耐水性のテスト結果を表1に示した。また、比較として表1に示す従来の乳化剤についても、同様のテストを実施した。

【0038】

【表1】

乳 化 剤		重 合 安 定 性 (%)	機 械 安 定 性 (%)	起 泡 性 (ml)	耐 水 性 (時間)
本発明乳化剤 [A]		0.26	0.07	0	260
本発明乳化剤 [B]		0.33	0.10	2	200
本発明乳化剤 [C]		0.42	0.20	0	200
本発明乳化剤 [D]		0.09	0.32	0	300<
本発明乳化剤 [E]		0.54	0.36	3	150
本発明乳化剤 [F]		0.28	0.14	2	240
比 較 例	ノニルフェノール EO40モル付加体	5.5	3.2	40	4
	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	2.8	2.6	70	2

(注)

重合安定性：エマルションを150メッシュ金網で濾過し、残渣を水洗後、乾燥して得た凝固物重量を、仕込みモノマー重量に対する%で表示。

機械安定性：エマルション50gをマーロン型試験器にて荷重10kg、回転数1,000rpmで5分間攪拌し、生成した凝集物を150メッシュ金網で濾過し、残渣を水洗後、乾燥し、その重量をエマルションの固形分当たりの%で表示。

起 泡 性：エマルションを水で2倍に希釈し、100mlネスラー管に30cc入れ、30回倒立させてから静置5分後における泡の量を測定。

耐 水 性：ガラス板上に0.5mm厚のポリマーフィルムを作製し、これを水に浸漬し、前記フィルムを透して4.5ポイント文字が読めなくなるまでの時間を測定。

【0039】使用例2

アクリル酸ブチル100g、スチレン100g、イオン交換水290g、過硫酸カリウム0.5gおよび表2に示す本発明乳化剤10gを混合して混合モノマー乳濁液を調製し、窒素ガスにて溶存酸素を除去した。次に、攪拌機、還流冷却器、温度計および滴下漏斗を備えた反応器に上記混合モノマーの乳濁液を100g仕込み、80℃に昇温させて重合させた。続いて残りの混合モノマーの乳濁液400.5gを3時間かけて滴下し、重合を行

なわせ、エマルションを得た。

【0040】このときの乳化重合安定性、エマルションの機械安定性、起泡性、エマルションより製造したポリマーフィルムの耐水性および接触角のテスト結果を表2に示した。また、比較として表2に示す従来の乳化剤についても同様のテストを実施した。

【0041】

【表2】

乳 化 剤		重合安定性 (%)	機械安定性 (%)	起泡性 (ml)	耐水性 (時間)	接触角 (度)
本発明乳化剤 [A]		0.14	0.18	0	300<	130
本発明乳化剤 [C]		0.22	0.23	4	200	100
比較例	オレイルアルコールEO15モル付加体	8.3	4.5	32	10	5以下
	ラウリル硫酸ナトリウム	1.2	3.6	60	6	5以下

〔0042〕使用例3

攪拌機、還流冷却器、温度計および滴下漏斗を備えた反応器に、イオン交換水250gおよび表3に示す本発明乳化剤5gを仕込み、80℃まで昇温させた。窒素ガスにて水中の溶存酸素を除去した後、アクリル酸ブチル125gとメタクリル酸メチル125gとを混ぜて得た混合モノマー250g中の20gと、過硫酸アンモニウム0.5gとを加えて先行重合させ、次に重合開始10分後より、3時間をかけて残りの混合モノマー230gを

滴下して重合させ、エマルションを得た。また、比較として表3に示した他の反応性乳化剤についても同様の操作にてエマルションを調製した。

30 〔0043〕このときの乳化重合安定性および得られたエマルションについて、未重合の乳化剤の定量およびそのエマルションより作成したポリマーフィルムの接触角、接着力及び耐水性を測定した結果を表3に示した。

〔0044〕

〔表3〕

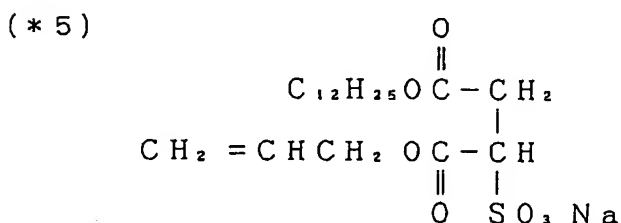
乳 化 剤		重合安定性 (%)	未共重合の 乳化剤量 (%)	接触角 (度)	接着力 g/cm ²	耐水性 (時間)
本発明乳化剤 [A]		0.16	5	90	750	220
本発明乳化剤 [D]		0.27	3	110	820	300<
比較例	反応乳化剤 1 *3	10.4	15	80	400	48
	反応乳化剤 2 *4	58.6	10	— *5	— *6	— *6
	反応乳化剤 3 *5	3.8	80	10以下	200	6

(* 1) 未共重合の乳化剤量 : 生成したエマルジョンにジオキサンを加えて溶解し、これを水中に添加してポリマーを再沈殿させ、水層に溶解した乳化剤をエブトン法により測定。

(* 2) 接着力 : ガラス板上に 0.5 mm 厚の布で補強したポリマーフィルムを作製し、25℃における180°剥離強度を測定。

(* 3) オクチルアリルフェノールエチレンオキシド30モル付加体

(* 4) ラウリルアルコールエチレンオキシド15モル付加体のアクリル酸エステル



(* 6) エマルジョンが得られず測定不能。

(0045) 使用例4

攪拌機、還流冷却器、温度計および滴下ロートを備えた反応器に、イオン交換水250gおよび表4に示す本発明乳化剤5gを仕込み、80℃まで昇温させた。窒素ガスにて水中の溶存酸素を除去した後、メタクリル酸メチル200gとアクリル酸メチル50gとを混ぜて得た混合モノマー250g中の20gと過硫酸カリウム0.5gとを加えて先行重合させ、次に重合開始10分後より、3時間をかけて残りの混合モノマー230gを滴下して重合させ、滴下終了後80℃にて1時間熟成を行ないエマルジョンを得た。

(0046) 次に硫酸1%、塩化カルシウム2%を含む

水溶液500mlの中に、上記エマルジョン100gを加え、攪拌しポリマーを凝集沈殿させる。この沈殿物を濾別回収し、乾燥して、ポリマー粉末を得た。このポリマーの耐熱着色性を調べるため、230℃に調整した熱風恒温器に1時間入れ、取り出し冷却後、ポリマーの着色を調べた。

(0047) その結果を表4に示した。また比較として表4に示す従来の乳化剤についても、同様のテストを実施した。

(0048)

(表4)

乳 化 剤		耐熱着色性
本発明乳化剤〔B〕		○
本発明乳化剤〔E〕		○
本発明乳化剤〔F〕		○
比較例	ラウリル硫酸ナトリウム	△
	POE(8) ^{*1} ラウリルエーテルサルフェートNH ₄ 塩	×
	反応性乳化剤4 ^{*2}	×

(*1) ポリオキシエチレン8モル付加体

(*2) オクチルフェノールアリルグリシジルエーテル1モル、エチレンオキシド15モル付加体の硫酸エステルアンモニウム塩

評価基準

○：全く着色が認められない

△：淡い黄色に着色している

×：濃い褐色に着色している

〔0049〕

〔発明の効果〕以上説明したとおり、本発明により、乳
化重合時における安定性を良好にし得、しかも、ポリマ
ーエマルションから得られたポリマー及びポリマーフィ

ルムの耐水性、耐熱性および接着性を著しく改善できる
改良された反応性乳化重合用乳化剤を提供でき、関連産
業界の発展および需要者の利益に寄与する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.